

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-001112

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl.

C08F 10/00

C08F 4/654

(21)Application number : 03-179051

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1991

(72)Inventor : IWASAKI SHIGEO
MATSUO YOICHI
FUNABASHI HIDEO

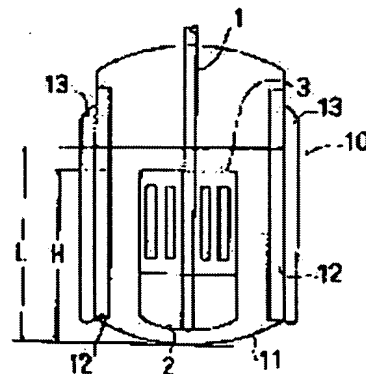
(54) CATALYTIC COMPONENT FOR POLYMERIZING OLEFIN AND PRODUCTION OF POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the polymer having high stereoregularity and excellent powder morphology by using a highly active catalyst prepared by blending a solid, made by reacting metal Mg with an alcohol, a halogen, etc., under a specific condition, with a Ti compound and an organometallic compound.

CONSTITUTION: The objective polyolefin is obtained by polymerizing an olefin by using (A) a solid catalyst composition comprising a solid formed product prepared by reacting metal Mg with an alcohol and ≥ 0.0001 g atom based on 1g atom metal Mg of a halogen or a halogen atom-containing compound, while stirring a stirring blade consisting of a bottom paddle blade part 2 and an upper blade part 3 attached to a stirring shaft set at the center of an agitating tank 10 under a condition wherein the formula $H/L > 0.5$ (L is liquid level; H is height up to the highest part of the upper blade part) is satisfied, and where the bottom paddle part is under the liquid level and the formula $4.3 \times 10^3 < n3d^2 < 4.0 \times 10^6$ [(d) is

diameter of agitating element (m); (n) is number of revolutions (rpm)] is kept and a Ti compound and (B) an organometallic compound are further used as the catalyst.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.11.1996

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-1112

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.⁵

C08F 10/00

4/654

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

MFG

9053-4J

審査請求 未請求 請求項の数8(全14頁)

(21)出願番号 特願平3-179051

(22)出願日 平成3年(1991)6月25日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 岩崎 重雄

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 松尾 陽一

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 船橋 英雄

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法

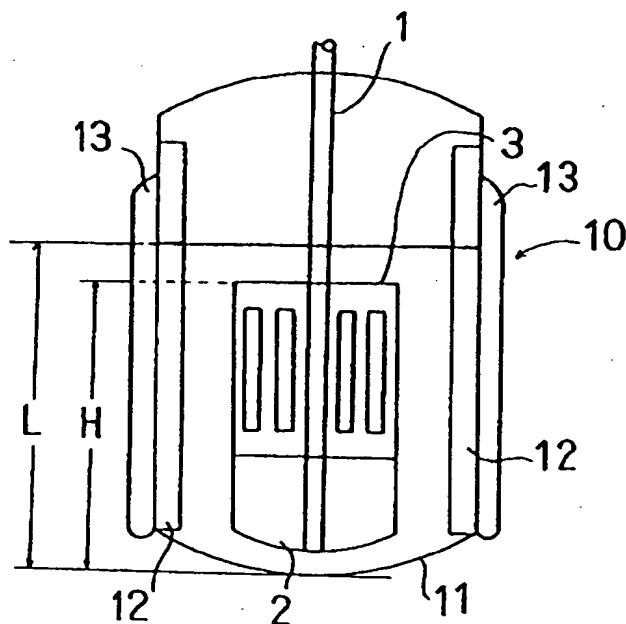
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 オレフィン重合用触媒の担体原料である固体生成物、これを用いた固体触媒組成物及びこれを用いたポリオレフィンの製造方法を提供する。

【構成】 固体生成物は、金属マグネシウムと、アルコールと、ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物とを攪拌槽にて下記条件(1)又は(2)で反応させて得る。

(1) ボトムパドル翼部2と上部翼部3とから構成された攪拌翼を用い、反応の際の液レベルをL、槽底部から上部翼部の最上部までの高さをHとしたときに、 $H/L > 0.5$ かつボトムパドル翼部の最上部が液レベル面より低くなるようにする。

(2) 攪拌翼の径をd(mm)、回転数をn(rpm)としたときに、 $4.3 \times 10^3 < n^3 d^2 < 4.0 \times 10^6$ となるようにする。また固体触媒組成物は、アルコキシ基含有マグネシウム化合物とチタン化合物とを、上記条件で攪拌を行なって得る。またポリオレフィンの製造は、上記固体触媒組成物と有機金属化合物とを用いて行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン重合用固体触媒成分の調製に用いる固体生成物であって、金属マグネシウムと、アルコールと、上記金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン又は上記金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含むハロゲン含有化合物とを反応させるに当たり、攪拌翼として、攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設され、かつ槽底部近くに位置するボトムパドル翼部とそれより上部に位置する上部翼部とから構成された攪拌翼であって、反応の際の液レベルをL、槽底部から上部翼部の最上部までの高さをHとしたときに、 $H/L > 0.5$ となり、かつボトムパドル翼部の最上部が液レベル面より低くなるような攪拌翼を用いて得られたことを特徴とする固体生成物。

【請求項2】 オレフィン重合用固体触媒成分の調製に用いる固体生成物であって、金属マグネシウムと、アルコールと、上記金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン又は上記金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含むハロゲン含有化合物とを反応させるに当たり、攪拌翼として攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設されたものを用い、かつ攪拌翼の径をd(mm)、回転数をn(rpm)としたときに、 $4.3 \times 10^3 < n^3 d^2 < 4.0 \times 10^6$ となるような条件で攪拌を行なって得られたことを特徴とする固体生成物。

【請求項3】 下記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ下記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ である請求項1又は2記載の固体生成物。

$$S = (E1/E2)^2 \quad \dots (1)$$

(ここで、E1は粒子の投影の輪郭長、E2は粒子の投影面積に等しい円の周長を示す。)

$$P = D90/D10 \quad \dots (2)$$

(ここで、D90は累積重量分率が90%に対応する粒子径、D10は累積重量分率が10%に対応する粒子径を示す。)

【請求項4】 少なくとも(a)アルコキシ基含有マグネシウム化合物と(b)チタン化合物とを用いて得られる固体触媒組成物であって、少なくとも上記化合物

(a)と(b)とを反応させるに当たり、攪拌翼として、攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設され、かつ槽底部近くに位置するボトムパドル翼部とそれより上部に位置する上部翼部とから構成された攪拌翼であって、反応の際の液レベルをL、槽底部から上部翼部の最上部までの高さをHとしたときに、 $H/L > 0.5$ となり、かつボトムパドル翼部の最上部が液レベル面より低くなるような攪拌翼を用いて得られたことを特徴とする固体触媒組成物。

【請求項5】 少なくとも(a)アルコキシ基含有マグ

ネシウム化合物と(b)チタン化合物とを用いて得られる固体触媒組成物であって、少なくとも上記化合物

(a)と(b)とを反応させるに当たり、攪拌翼として攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設されたものを用い、かつ攪拌翼の径をd(mm)、回転数をn(rpm)としたときに、 $4.3 \times 10^3 < n^3 d^2 < 4.0 \times 10^6$ となるような条件で攪拌を行なって得られたことを特徴とする固体触媒組成物。

【請求項6】 (a)アルコキシ基含有マグネシウム化合物が請求項1～3のいずれか1項に記載の固体生成物である請求項4又は5記載の固体触媒組成物。

【請求項7】 少なくとも(A)請求項4～6のいずれか1項に記載の固体触媒組成物と(B)有機金属化合物とを用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【請求項8】 得られるポリオレフィンパウダーが、前記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ前記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ である請求項7記載のポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法に関し、さらに詳しくは、オレフィン重合用固体触媒成分の調製に用いる固体生成物、固体生成物を担体として用いた固体触媒組成物及び該固体触媒組成物を用いたポリオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 チーグラー型触媒と一般に呼ばれているオレフィン重合用触媒は、一般に遷移金属化合物成分と有機金属化合物成分とから構成されている。これら二成分のうち、前者の遷移金属化合物成分の調製においては、塩化マグネシウムやマグネシウムジアルコキシドを担体原料として用いる技術が従来より広範に実施されており、またその関連技術として極めて多くのものが存在している。

【0003】 しかしながら、これらのマグネシウム化合物をオレフィン重合用触媒の担体原料として用いる場合、触媒としての活性向上及び生成ポリマーの粒径制御のために最適粒径のものを用いる必要がある。この場合、粒径調整手段としてマグネシウム化合物のみを粉碎することもあれば、未粉碎のマグネシウム化合物をエステル等で処理する際に共粉碎することもあるが、いずれにせよ機械的粉碎、分級等の処理が不可欠の操作となっている。

【0004】 かかる粉碎処理等を施さないものを担体原料として用いた場合、触媒の重合活性が低くなり、また遷移金属(例えばチタン)それ自体の担持量が低いため、単位触媒あたりの生産性が低くなる。そして、これ

に起因してポリマー中の残留塩素量が多くなる等の問題が生じる。また、得られるポリマー粒子の形状や粒径分布にも問題が生じ、ポリオレフィンを製造する際のプロセス上のトラブル（例えば、多発した微粉ポリマーのための移送ラインの閉塞）が起こる原因にもなる。それゆえ、マグネシウム化合物の粉碎工程は非常に重要なものと認識されているが、この機械的粉碎工程はそのための条件設定（湿式か又は乾式かという粉碎方式、粉碎品の形状に影響を与える粉碎機、粉碎強度、粉碎時間等）といったプロセス一つをとってみても、相当な労力、コストのかかるものであった。

【0005】また、生成ポリマーの粒径、形状などのいわゆるモルフォロジー改良を目的として、シリカ等の無機酸化物上にマグネシウムを担持させる方法（特開昭61-291604号、同61-291105号、同62-119203号、同62-119204号各公報）や、マグネシウム化合物を一旦アルコール等の溶媒に溶解した後、再び析出させたものを用いる方法（特開昭56-811号公報）も知られているが、これらの方法は、粉碎工程は省略できるものの、担持処理や溶解、析出処理が必要となるため、工程的に極めて煩雑になる上、触媒の性能安定性が悪くなるという欠点がある。このため、機械的粉碎、分級等の煩雑な操作を行わずにオレフィン重合用触媒担体の粒径、粒径分布や形態を制御する方法が望まれている。

【0006】かかる現状に鑑み、本発明者らは、球状で粒径及び粒径分布の制御された触媒用担体原料を一段階の反応で製造することについて鋭意検討を行なった結果、金属マグネシウムとアルコールと特定量のハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物とを反応させた場合、特に特定の攪拌翼、攪拌条件を用いて反応させた場合、粒径分布が狭く、粉碎、分級等の粒径調整処理を施さなくてもそのままオレフィン重合用触媒の担体原料として使用できる固体生成物が得られること、また該固体生成物を担体とするオレフィン重合用触媒成分を用いてオレフィンを重合した場合、従来と同等以上のチタン担持量、重合活性、立体規則性を発現しつつ、モルフォロジーの点で格段に向上したポリマーが得られることを見出した。さらに、本発明者らは、金属マグネシウム、アルコール及びハロゲン含有化合物の反応条件を適宜選択すれば、得られる固体生成物の粒径制御を自由に行なうことができ、ひいては生成するポリマーのモルフォロジー制御も自由に行なうことができることを見出した。

【0007】ところで、本発明にかかる金属マグネシウムとアルコールと特定量のハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物とを反応させて得た固体生成物は、従来知られているいかなるマグネシウム系担体原料とも全く異なる物質である。事実、従来より金属マグネシウムとアルコールを反応させる際には、少量のヨウ素やオルトギ酸エチル等を投入することが知られている（特公昭46-

7093号公報、米国特許第4,412,132号明細書）が、これらの反応においてはヨウ素等は単に反応開始剤として用いられているに過ぎず、量的にもごく微量である。それに比べ、本発明において用いるハロゲンの量が反応開始剤として用いるよりはるかに多量であることから、本発明にかかる固体生成物がこれら従来技術に示されているものとは全く異なるものであることがわかる。すなわち、本発明は従来知られていない全く新しいオレフィン重合用触媒の担体原料を提供し、かつそれを用いた固体触媒組成物及びポリオレフィンの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】すなわち、本発明は、オレフィン重合用固体触媒成分の調製に用いる固体生成物であって、金属マグネシウムと、アルコールと、上記金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン又は上記金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲンを含むハロゲン含有化合物とを攪拌槽中で反応させるに当たり、下記攪拌条件（1）又は（2）を採用して得られた固体生成物を提供する。

（1）攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設され、かつ槽底部近くに位置するボトムバドル翼部とそれより上部に位置する上部翼部とから構成された攪拌翼であって、反応の際の液レベルをL、槽底部から上部翼部の最上部までの高さをHとしたときに、 $H/L > 0.5$ となり、かつボトムバドル翼部の最上部が液レベル面より低くなるような攪拌翼を用いて攪拌を行なう。

（2）攪拌翼として攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設されたものを用い、かつ攪拌翼の径をd(mm)、回転数をn(rpm)としたときに、 $4.3 \times 10^3 < n^3 d^2 < 4.0 \times 10^6$ となるような条件で攪拌を行なう。

【0009】また、本発明は、少なくとも（a）アルコキシ基含有マグネシウム化合物と（b）チタン化合物とを用いて得られる固体触媒組成物であって、少なくとも上記化合物（a）と（b）とを攪拌槽中で反応させるに当たり、上記攪拌条件（1）又は（2）を採用して得られた固体触媒組成物を提供する。さらに、本発明は、少なくとも（A）上記固体触媒組成物と（B）有機金属化合物とを用いるポリオレフィンの製造方法を提供する。

【0010】この場合、上記固体生成物は、下記式

（1）で示される球形度（S）が $S < 1.60$ であり、かつ下記式（2）で示される粒径分布指数（P）が $P < 5.0$ であることが好ましい。

$$S = (E1/E2)^2 \quad \dots (1)$$

（ここで、E1は粒子の投影の輪郭長、E2は粒子の投影面積に等しい円の周長を示す。）

$$P = D90/D10 \quad \dots (2)$$

（ここで、D90は累積重量分率が90%に対応する粒子径、D10は累積重量分率が10%に対応する粒子径

10

20

30

40

50

を示す。)

【0011】また、上記固体生成物は、CuK α 線で測定したX線回折スペクトルにおいて散乱角5~20°の範囲に強ピーク3本が出現し、しかもこれらのピークを低散乱角側から順にピークa、ピークb及びピークcとした場合に、ピーク強度比b/cが0.4以上であることが好ましい。本発明のポリオレフィンの製造方法によれば、上記式(1)で示される球形度(S)がS<1.60であり、かつ上記式(2)で示される粒径分布指数(P)がP<5.0であるポリオレフィンパウダーを良

好に得ることができる。
【0012】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明の固体生成物は、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物とから得る。この場合、金属マグネシウムの形状等は特に限定されない。従って、任意の粒径の金属マグネシウム、例えば顆粒状、リボン状、粉末状等の金属マグネシウムを用いることができる。また、金属マグネシウムの表面状態も特に限定されないが、表面に酸化マグネシウム等の被膜が生成されていないものが好ましい。

【0013】アルコールとしては任意のものを用いることができるが、炭素原子数1~6の低級アルコールを用いることが好ましい。特に、エタノールを用いると、触媒性能の発現を著しく向上させる固体生成物が得られるので好ましい。アルコールの純度及び含水量も限られないが、含水量の多いアルコールを用いると金属マグネシウム表面に水酸化マグネシウム[Mg(OH)₂]が生成されるので、含水量が1%以下、特に200ppm以下のアルコールを用いることが好ましい。更に、より

良好なモルフォロジーを有する固体生成物(a)を得るためには、水分は少なければ少ないほど好ましく、一般的には200ppm以下が望ましい。
【0014】ハロゲンの種類については特に制限されないが、塩素、臭素又はヨウ素、特にヨウ素が好適に使用される。ハロゲン含有化合物の種類に限定はなく、ハロゲン原子をその化学式中に含む化合物であればいずれのものでも使用できる。この場合、ハロゲン原子の種類については特に制限されないが、塩素、臭素又はヨウ素であることが好ましい。また、ハロゲン含有化合物の中ではハロゲン含有金属化合物が特に好ましい。ハロゲン含有化合物として、具体的には、MgCl₂、MgI₂、Mg(OEt)Cl、Mg(OEt)I、MgBr₂、CaCl₂、NaCl、KBr等を好適に使用できる。これらの中では、特にMgCl₂、MgI₂が好ましい。これらの状態、形状、粒度等は特に限定されず、任意のものでよく、例えばアルコール系溶媒(例えば、エタノール)中の溶液の形で用いることができる。

【0015】アルコールの量については問わないが、金属マグネシウム1モルに対して好ましくは2~100モル、特に好ましくは5~50モルである。アルコール量

が多すぎる場合、モルフォロジーの良好な固体生成物(a)の収率が低下するおそれがあり、少なすぎる場合は、反応槽での攪拌がスムーズに行なわれなくなるおそれがある。しかし、そのモル比に限定されるものではない。

【0016】ハロゲンの使用量は、金属マグネシウム1グラム原子に対して、0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、更に好ましくは0.001グラム原子以上である。また、ハロゲン含有化合物は、金属マグネシウム1グラム原子に対して、ハロゲン含有化合物中のハロゲン原子が0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、更に好ましくは0.001グラム原子以上となるように使用する。0.0001グラム原子未満の場合、ハロゲンを反応開始剤として用いる量と大差なく、所望の粒径のものを得るためには固体生成物の粉砕分級処理が不可欠なものとなる。

【0017】本発明においては、ハロゲン及びハロゲン含有化合物はそれぞれ1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、ハロゲンとハロゲン含有化合物とを併用してもよい。このようにハロゲンとハロゲン含有化合物とを併用する場合、全ハロゲン原子の量を金属マグネシウム1グラム原子に対して、0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、更に好ましくは0.001グラム原子以上とする。ハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物の使用量の上限について特に定めはなく、目的とする固体生成物が得られる範囲で適宜選択すればよいが、一般的には全ハロゲン原子の量を金属マグネシウム1グラム原子に対して0.06グラム原子未満とすることが好ましい。本発明製造方法においては、ハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物の使用量を適宜選択することにより、固体生成物の粒径を自由にコントロールすることが可能である。

【0018】金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物との反応それ自体は、公知の方法と同様に実施することができる。例えば、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物とを、還流下(約79℃)で、水素ガスの発生が認められなくなるまで(通常、約20~30時間)反応させて、固体生成物を得る方法である。具体的には、例えばハロゲンとしてヨウ素を用いる場合、金属マグネシウム、アルコール中に固体状のヨウ素を投入し、しかる後に加熱し還流する方法、金属マグネシウム、アルコール中にヨウ素のアルコール溶液を滴下投入後加熱し還流する方法、金属マグネシウム、アルコール溶液を加熱しつつヨウ素のアルコール溶液を滴下する方法などが挙げられる。いずれの方法も、不活性ガス(例えば、窒素ガス、アルゴンガス)雰囲気下で、場合により不活性有機溶媒(例えば、n-ヘキサン等の飽和炭化水素)を用いて行なうことが好ましい。

【0019】金属マグネシウム、アルコール、ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の投入については、最初から各々全量を反応槽に投入しておく必要はなく、分割して投入してもよい。特に好ましい形態は、アルコールを最初から全量投入しておき、金属マグネシウムを数回に分割して投入する方法である。このようにした場合、水素ガスの一時的な大量発生を防ぐことができ、安全面から非常に望ましい。また、反応槽も小型化することが可能となる。更には、水素ガスの一時的な大量発生により引き起こされるアルコールやハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の飛沫同伴を防ぐことも可能となる。分割する回数は、反応槽の規模を勘案して決めればよく、特に問わないが、操作の煩雑さを考えると通常5～10回が好適である。

【0020】また、大量のスケールで反応を実施する際には、攪拌槽を用いるが、この場合、攪拌槽の攪拌翼としては、攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設される翼が好ましく、例えば図1に示すマックスブレンド翼（住友重機械社製）のような格子翼や図2に示すフルゾン翼（神鋼パンテック社製）のような多段翼が特に好ましい。上記攪拌翼は、攪拌槽10の中心部に設けられた攪拌軸1に配設され、かつ槽底部11近くに位置するボトムパドル翼部とそれより上部に位置する上部翼部とで構成されている。この場合、反応の際の液レベルをL、槽底部11から上部翼部の最上部までの高さをHとした場合に、 $H/L > 0.5$ となり、しかもボトムパドル翼部の最上部が液レベル面より低くなるようにして用いることが好ましい。

【0021】攪拌翼は、例えば次の(1)～(5)のようによにすることもできる。

(1) 回転軸1に取り付けたボトムパドル翼部2と、槽底部11のクリアランスは、粒子を十分に浮遊させるためになるべく小さい方がよい。また、ボトムパドル翼部2は1枚でなくてもよく、例えばタービン翼のように何枚かを重ねたものでもよい。さらに、ボトムパドル翼部2は後退翼でもよい。

(2) 上部翼部3は、ボトムパドル翼部2で吐き出された粒子を十分に混合させるためのものであり、ボトムパドル翼部2と一体のものでもよく、多段のものでもよい。また、ボトムパドル翼部2と角度がずれていてもよいが、格子状の形状のものが望ましい。

(3) 槽底部11から上部翼部3の最上部までの高さHと液面高さLの比が0.5以下であると、上部で滞留部が生じ、凝集物が生成し粗粉量が増大する。この凝集物生成を回避するためには攪拌翼の回転数を増大させる方法があるが、微粉量が増大し粒径分布が拡大する。従って、 H/L は0.7以上1以下が特に望ましい。

(4) 翼径dと槽径Dとの比はとくに問わないが、好ましくは $0.3 < d/D < 0.8$ 、さらに好ましくは $0.4 < d/D < 0.6$ とする。

(5) 攪拌槽10の壁側面に、軸方向に沿う複数本の邪魔板（バッフル）12を配設しても良い。なお、図中13はジャケットを示す。

【0022】本発明において、攪拌槽を用いて反応を行なう場合、攪拌翼として攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設されたものを用い、攪拌翼の径をd(m)、回転数をn(rpm)としたときに、 $4.3 \times 10^3 < n^3 d^2 < 4.0 \times 10^6$ の条件下で行なうことが好ましい。また、より好ましくは $9.8 \times 10^3 < n^3 d^2 < 3.6 \times 10^5$ の条件下、さらに好ましくは $6.5 \times 10^4 < n^3 d^2 < 7.8 \times 10^4$ の条件下で行なう。この場合において、攪拌翼としては、前記マックスブレンド翼、フルゾン翼の他、パドル（平羽根）翼、傾斜羽根翼、タービン翼、アンカー翼などのスラリー混合攪拌に使用し得るものであればいずれのものでもよい。また、一段の形で使用してもよく、多段の形で使用してもよい。なお、攪拌槽の壁側面には軸方向に沿う複数本の邪魔板（バッフル）を配設してもよい。回転数の範囲に関しては、 $n^3 d^2$ の値が、 4.3×10^3 以下ではスラリー中の粒体の混合が極めて悪くなり、反応に際して凝集物が生成する。一方、 4.0×10^6 以上では粒子は破碎され、微粉の増大、粒径分布の拡大が生じ、かつ粒子形状の悪化（球形でなくなる）が起こる。この場合、平均粒径は回転数の増加とともに小さくなり、上記回転数の範囲内では粒径分布を変えずに平均粒径を自由にコントロールすることができる。なお、翼径に関し、翼径dと槽径Dとの比はとくに規定はないが、好ましくは $0.3 < d/D < 0.8$ 、さらに好ましくは $0.4 < d/D < 0.6$ に設定する。

【0023】なお、反応自体は、バッチ式、連続式のいずれでもよいことは言うまでもない。さらには、変法として、最初から全量投入したアルコール中に金属マグネシウムを先ず少量投入し、反応により生成した生成物を別の槽に分離して除去した後、再び金属マグネシウムを少量投入するという操作を繰り返すということも可能である。こうして得た固体生成物を、次の固体触媒組成物の合成に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、また直別後ヘプタン等の不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。いずれの場合においても、得られた固体生成物は、粉砕あるいは粒度分布をそろえるための分級操作をすることなく以下の工程に用いることができる。

【0024】また、本発明の固体生成物は球状に近く、しかも粒径分布がシャープである。さらには、粒子一つ一つをとってみても、球形度のばらつきは非常に小さい。この場合、前記(1)式で表わされる球形度(S)が1.60未満、特に1.40未満であり、かつ前記(2)式で表わされる粒径分布指数(P)が5.0未満、特に4.0未満であることが好ましい。ここで、D90とは重量累積分率が90%に対応する粒子径をいう。即ちD90であらわされる粒子径より小さい粒子群

の重量和が全粒子総重量和の90%であることを示している。D10も同様である。

【0025】本発明の固体触媒組成物は、少なくとも
(a) アルコキシ基含有マグネシウム化合物と (b) チタン化合物とから得る。この場合、(a) アルコキシ基含有マグネシウム化合物として前記の本発明固体生成物を用いることが好ましい。また、他の成分としては、必要により、例えば (c) 電子供与性化合物を用いることができる。本発明の固体触媒組成物では、任意のチタン化合物を、チタン化合物 (b) として用いることができる。それらのチタン化合物は、例えば、一般式 $TiX^n(OR^1)_{4-n}$

(式中、 X^1 はハロゲン原子、特に塩素原子であり、 R^1 は炭素原子数1~10の炭化水素基、特に直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、基 R^1 が複数存在する場合にはそれらは互に同じでも異なってもよい。 n は0~4の整数である。)で表わされるチタン化合物である。具体的には、

$Ti(O-i-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-C_4H_9)_4$ 、 $TiCl(O-C_2H_5)_3$ 、 $TiCl(O-i-C_3H_7)_3$ 、 $TiCl(O-C_4H_9)_3$ 、 $TiCl_2(O-C_4H_9)_2$ 、 $TiCl_2(O-i-C_3H_7)_2$ 、 $TiCl_4$ 等を挙げることができる。

【0026】本発明の固体触媒組成物では、必要に応じて任意の電子供与性化合物 (c) を用いることができる。それらの電子供与性化合物 (c) は、通常は、酸素、窒素、リンあるいは硫黄を含有する有機化合物である。具体的には、アミン類、アミド類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、ホスミルアミド類、エステル類、エーテル類、チオエーテル類、アルコール類、チオエステル類、酸無水物類、酸ハライド類、アルデヒド類、有機酸類、 $Si-O-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物等を挙げることができる。より具体的には下記のもの

【0027】芳香族カルボン酸、例えば、安息香酸、p-オキシ安息香酸；酸無水物、例えば、無水コハク酸、無水安息香酸、無水p-トルイル酸；炭素原子数3~15のケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノン；炭素原子数2~15のアルデヒド類、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ペンツアルデヒド、ナフトアルデヒド；炭素原子数2~18のエステル類、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ビバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息

香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、p-ブトキシ安息香酸エチル、o-クロル安息香酸エチル、ナフトエ酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレン；

【0028】芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステル、例えばフタル酸のモノエステル及びジエステルが好ましく、例えば、モノメチルフタレート、ジメチルフタレート、モノメチルテレフタレート、ジメチルテレフタレート、モノエチルフタレート、ジエチルフタレート、モノエチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、モノプロピルフタレート、ジプロピルフタレート、モノプロピルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、モノブチルフタレート、ジブチルフタレート、モノブチルテレフタレート、ジブチルテレフタレート、モノイソブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、モノアミルフタレート、ジアミルフタレート、モノイソアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート；

【0029】炭素原子数2~20の酸ハロゲン化物類、この酸ハロゲン化物の酸部分（アシル基部分）としては、炭素数2~20程度の脂肪族（脂環族等の環を有するものも含む）系の一塩基性、二塩基性又は三塩基性酸からそれぞれの水酸基を引き抜いた1価~3価のアシル酸、あるいは炭素数7~20程度の芳香族（アルカリ型やアラルキル型のものも含む。）系の一塩基性、二塩基性又は三塩基性酸からそれぞれの水酸基を引き抜いた1価~3価のアシル基などが好ましい。また、前記酸ハロゲン化物中のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子などが好ましく、特に塩素原子が好ましい。

【0030】本発明において、好適に使用することのできる酸ハロゲン化物としては、例えば、アセチルクロリド、アセチルプロミド、プロピオニルクロリド、ブチリルクロリド、イソブチリルクロリド、2-メチルプロピオニルクロリド、バレリルクロリド、イソバレリルクロリド、ヘキサノイルクロリド、メチルヘキサノイルクロリド、2-エチルヘキサノイルクロリド、オクタノイルクロリド、デカノイルクロリド、ウンデカノイルクロリド、ヘキサデカノイルクロリド、オクタデカノイルクロリド、ベンジルカルボニルクロリド、シクロヘキサニルカルボニルクロリド、マロニルジクロリド、スクシニルジクロリド、ペンタジオイルジクロリド、ヘキサニルジクロリド、シクロヘキサニルカルボニルジクロリド、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルプロミド、メチルベンゾイルクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、ベンゼン-

1, 2, 4-トリカルボニルトリクロリドなどを挙げる
ことができる。これらの中でも、特にフタロイルクロリ
ド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド
などが好ましく、特にフタロイルクロリドが好ましい。
なお、これらの酸ハロゲン化合物は、一種を単独で使
用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0031】炭素原子数2～20のエーテル類、例
えば、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピル
エーテル、n-ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラ
ヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチ
レングリコールブチルエーテル；酸アミド、例えば、酢
酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミド；アミン
類、例えば、トリブチルアミン、N, N'-ジメチルピ
ペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、
ピロリン、テトラメチルエチレンジアミン；ニトリル
類、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニ
トリル；テトラメチル尿素、ニトロベンゼン、リチウム
ブチレート；

【0032】Si-O-C結合を有する有機ケイ素化
合物、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチル
エトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチル
ジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル
フェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシ
ラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピ
ルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エ
チルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブ
チルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシ
ラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルト
リエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、
ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチ
ル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキ
シシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シ
ラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエ
トキシジシロキサン等を挙げる。これらのう
ち、好ましいものは、エステル類、エーテル類、ケトン
類、酸無水物等である。

【0033】本発明の固体触媒組成物は、(a)アルコ
キシ基含有マグネシウム化合物(固体生成物)と、

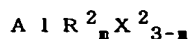
(b)チタン化合物と、必要に応じて(c)電子供与性
化合物とを用い、公知の方法で調製することができる。
例えば、固体生成物(a)と電子供与性化合物(c)と
を接触させた後、チタン化合物(b)と接触させるのが
好ましい。固体生成物(a)に電子供与性化合物(c)
を接触させる際の条件には特に制限はなく、各種の事情
に応じて適宜定めればよい。通常は、マグネシウム原子
換算で固体生成物(a)1モルに対して電子供与性化合
物(c)0.01～10モル、好ましくは0.05～5
モルを加え、0～200℃にて5分～10時間の条件、
好ましくは30～150℃にて30分～3時間の条件で
接触反応を行なえばよい。なお、この反応系には、ベン

タン、ヘキサン、ヘプタン又はオクタン等の不活性化炭
化水素を溶媒として加えることもできる。

【0034】固体生成物(a)に、又はそれと電子供与
性化合物(c)との接触生成物に、チタン化合物(b)
を接触させる際の条件には特に制限はないが、通常は生
成物中のマグネシウム1モルに対して、チタン化合物
(b)を1～50モル、好ましくは2～20モルの範囲
で加え、0～200℃にて5分～10時間、好ましくは
30～150℃にて30分～5時間反応させる。また、
大量のスケールで反応を実施する際には、攪拌槽を用い
るが、この場合の攪拌条件については、固体生成物につ
いて述べたのと同様である。チタン化合物(b)との接
触は、液体状のチタン化合物(例えば、四塩化チタン)
はそれ単独で、それ以外のチタン化合物は任意の不活性
炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、灯油)に
溶解させた状態で行なうことができる。また、前記の固
体生成物(a)とチタン化合物(b)と、必要に応じて
電子供与性化合物(c)との前記の接触の前に、例え
ば、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン含有ケイ素化合物、
ハロゲンガス、塩化水素、ヨウ化水素等を固体生成物
(a)に接触させることもできる。なお、反応終了後
は、不活性化炭化水素(例えば、n-ヘキサン、n-ヘプ
タン)で、生成物を洗浄するのが好ましい。

【0035】本発明のポリオレフィンの製造方法は、少
なくとも(A)前記本発明の固体触媒組成物と(B)有
機金属化合物とを用いる。また、他の成分としては、必
要により、例えば(C)電子供与性化合物を用いること
ができる。有機金属化合物(B)としては、周期率表第
1族～第3族の金属を含む任意の有機化合物を好適に用
いることができる。この周期率表第1族～第3族の金属
としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、
亜鉛、カドミウム、アルミニウム等を挙げることで
き、特にアルミニウムが好ましい。有機金属化合物
(B)の具体例を示せば、アルキルリチウム、例えば、
メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム又
はブチルリチウム；ジアルキル亜鉛、例えば、ジメチル
亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛又はジブチル亜鉛
等がある。

【0036】また、有機アルミニウム化合物としては、
一般式

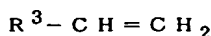


(式中、R²は炭素原子数1～10のアルキル基、シク
ロアルキル基又はアリール基であり、mは1～3の整数
であり、X²はハロゲン原子例えば塩素原子又は臭素原
子である)で表わされる化合物が広く用いられる。具
体的には、トリアルキルアルミニウム化合物、例えば、ト
リメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ
イソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウ
ム又はトリオクチルアルミニウム；あるいは、ジアルキ
ルアルミニウムモノハライド化合物、例えば、ジエチル

アルミニウムモノクロリド、ジブロビルアルミニウムモノクロリド又はジオクチルアルミニウムモノクロリド等を挙げることができる。

【0037】本発明製造方法においては、必要に応じて電子供与性化合物(C)を併用することができる。この場合、電子供与性化合物(C)としては、前記の固体触媒組成物(A)の調製の際に用いた電子供与性化合物(c)と同様のものを用いることができる。この際、電子供与性化合物(C)は、前記の固体触媒組成物(A)の調製の際に用いた電子供与性化合物(c)と同じものであっても、異なるものであってもよい。

【0038】本発明製造方法で重合することのできるオレフィン、通常は一般式



(式中 R^3 は水素原子又は炭素原子数1~20のアルキル基もしくはシクロアルキル基である)で表わされる化合物、例えば、直鎖モノオレフィン類例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1又はオクテン-1; 分岐モノオレフィン類例えば4-メチルペンテン-1; あるいはジエン類例えばブタジエン等である。本発明方法は、これらの単独重合あるいは各種オレフィン相互の共重合に有効に利用することができる。

【0039】重合条件も、公知の方法と同様の条件を用いることができ、例えば、大気圧よりも高いオレフィンの分圧下で、-80℃~+150℃の温度下で、場合により不活性化水素希釈剤の存在下で、液相又は気相中で実施することができる。このようにして得られたポリオレフィンパウダーは球状に近く、さらに粒径分布もシャープである。即ち、前述の球形度(S)が1.60未満であり、かつ粒径分布指数(P)が5.0未満である。

【0040】本発明のポリオレフィンの製造方法は、前述の説明から明らかなように、いわゆるチーグラ型触媒を用いるポリオレフィンの製造方法において、特定の固体生成物(a)を担体とした特定の固体触媒組成物(A)を用いることを特徴とするものである。従って、その固体生成物(a)以外の構成成分、即ち、チタン化合物(b)、有機金属化合物(B)及びその他の所望成分(例えば、電子供与性化合物)、あるいはオレフィンの重合条件等については、従来の技術をそのまま適用することができる。それらの従来法は、例えば、特公昭46-34098号、特開昭52-98076号、特開昭53-2580号、特開昭53-43094号、特開昭61-181807号、特開昭62-127305号、特開昭60-63207号、特開昭60-139706号各公報等に記載されている。

【0041】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例においては、下記の

試薬を用いた。

金属マグネシウム：顆粒状(平均粒度350 μ m)

エタノール：和光純薬(株)製、試薬特級

ヨウ素：和光純薬(株)製、試薬特級

塩化マグネシウム：和光純薬(株)製、試薬特級

【0042】また、X線回折測定は以下の通りに実施した。固体生成物を平均粒径10 μ mとなるように粉碎した。粉碎物を常温で真空乾燥し、得られた乾燥粉末を不活性ガス雰囲気下でマイラーフィルム製セルに充填した。マイラーフィルムの厚さは6 μ mであり、マイラーフィルムと乾燥粉末とを合わせたセルの厚さは1mmであった。このセルを、粉末X線回折装置[理学電気工業(株)製]に取り付け、透過法によりX線回折スペクトルを測定した。対陰極には銅(Cu)を用い、電圧50kV、電流120mA、及び波長(λ k α)1.543オングストロームの条件を用いた。

【0043】実施例1

(1) 固体生成物(a)の調製

攪拌機付きのSUS製反応器(4枚のパッフル付きの縦型槽で、表1に示す内容のもの)を窒素ガスで十分に置換し、エタノール31Kg、ヨウ素0.2Kg及び金属マグネシウム2.2Kgを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素が発生しなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。攪拌翼としては、図1に示すようなマックスブレンド翼(表1に示す内容のもの、住友重機械社製)を用い、攪拌回転数は130rpmとした。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥させることにより、固体生成物を得た。この固体生成物についてCuK α 線を用いてX線回折分析を行なったところ、 $2\theta=5\sim 20^\circ$ の範囲に3本の回折ピークが現われた。これらのピークを低角側から順にピークa、ピークb及びピークcとした場合に、ピーク強度比b/cは0.75であった。

【0044】(2) 固体触媒組成物(A)の調製

(1)で用いたのと同様の攪拌機付きのSUS製反応器を窒素ガスで十分に置換し、前記固体生成物(a)(粉碎していないもの)4Kg及び脱水したヘプタン20リットルを投入し、攪拌下において四塩化ケイ素0.6リットルを添加した。さらに、フタル酸ジエチル0.63リットルを加え、60℃に保った。次いで、四塩化チタン20リットルを投入して110℃で2時間維持した後、80℃のヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン25リットルを投入して110℃で2時間維持した後、ヘプタンで洗浄して固体触媒組成物(A)を得た。攪拌翼としては、図1に示すようなマックスブレンド翼(表1に示す内容のもの、住友重機械社製)を用い、攪拌回転数は130rpmとした。

【0045】(3) 重合

アルゴンガスで十分に置換したSUS製オートクレーブ(内容積約1.0リットル)に、精製ヘプタン400m

1、トリエチルアルミニウム1ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.25ミリモル及びチタン原子換算で0.005ミリモルの前記固体触媒組成物(A)を添加し、水素を0.5kg/cm²まで加え、全圧8kg/cm²で70℃においてプロピレンの重合を2時間行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0046】なお、表中の立体規則性とは、沸騰ヘプタンで6時間抽出した後の不溶分をいう。また、球形度(S)は次のようにして測定した。

①固体生成物(a)の場合

乾燥後の固体生成物(a)のサンプルを、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製JSM-25SIII)にて、加速電圧5KV、150倍で撮影し、ネガを得た。次に、このネガを透過法にて画像解析処理した。画像解析処理は、画像解析装置(nexus社製)により、20画素(1画素を1.389μ×1.389μとした)以下の粒子をカットし、残りの粒子約2000個について行なった。画像解析処理により、その輪郭長E1及び粒子の投影面積に等しい円の周長E2を求め、前記(1)式で算出した。

②ポリオレフィンパウダーの場合

ポリオレフィンパウダーのサンプルを、直接反射法にて画像解析処理した。画像解析処理は、1画素を0.0813mm×0.0813mmとした以外は、固体生成物(a)と同様に行ない、前記(1)式にて算出した。同じく、粒径分布指数(P)は、ふるいにて粒子の粒度分布を求め、その分布と対数分布紙上にプロットし、90%粒子径(D90)及び10%粒子径(D10)を求めて前記(2)式で算出した。以下の実施例、比較例すべて同様である。

【0047】実施例2

(1)固体生成物(a)の調製

反応翼を図2に示すようなフルゾーン翼(神鋼パンテック社製)に変更し、かつ撹拌翼回転数を110rpmに変えた以外は、実施例1と同様に行なった。

(2)固体触媒組成物(A)の調製

得られた固体生成物(a)を用い、実施例1と同様に行なった。

(3)重合

得られた、固体触媒組成物(A)を用い、実施例1と同様に行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0048】実施例3

(1)固体生成物(a)の調製

撹拌機付きのガラス製反応器(4枚のバツフル付きの縦型槽で、表1に示す内容のもの)をアルゴンガスで十分に置換し、エタノール20.0g、ヨウ素1.3g及び金属マグネシウム14gを投入し、撹拌しながら還流条件下で系内から水素が発生しなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。撹拌条件は表1に示す。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥させることによ

り、固体生成物を得た。

【0049】(2)固体触媒組成物(A)の調製

アルゴンガスで十分に置換した三ツロフラスコ(4枚のバツフル付きの縦型槽で、槽径0.08m、内容積0.5リットル)に、前記固体生成物(a)(粉碎していないもの)16g及び脱水したヘプタン80mlを投入し、撹拌下において四塩化ケイ素2.4mlを添加した。さらに、フタル酸ジエチル2.5mlを加え、60℃に保った。次いで、四塩化チタン80mlを投入して110℃で2時間維持した後、80℃のヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン80mlを投入して110℃で2時間維持した後、ヘプタンで洗浄して固体触媒組成物(A)を得た。撹拌条件は表1に示す。

(3)重合

得られた、固体触媒組成物(A)を用い、実施例1と同様に行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0050】実施例4

(1)固体生成物(a)の調製

ヨウ素0.2Kgに代えて塩化マグネシウム0.082Kgを用いたこと以外は、実施例1と同様に行なった。

(2)固体触媒組成物(A)の調製

得られた固体生成物(a)を用い、実施例1と同様に行なった。

(3)重合

得られた、固体触媒組成物(A)を用い、実施例1と同様に行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0051】実施例5

(1)固体生成物(a)の調製

撹拌翼回転数を30rpmに変えた以外は、実施例1と同様に行なった。

(2)固体触媒組成物(A)の調製

得られた固体生成物(a)を用い、実施例1と同様に行なった。

(3)重合

得られた、固体触媒組成物(A)を用い、実施例1と同様に行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0052】実施例6

(1)固体生成物(a)の調製

実施例1と同様に行なった。

(2)固体触媒組成物(A)の調製

63mg(Ti+Zr)/g-触媒となる量のZr(O-n-Bu)₄及びTi(O-n-Bu)₄を溶解したヘキサン8リットルを、得られた固体生成物(a)1600gを含むヘキサンスラリー24リットル中に撹拌しながら20℃の温度で15分間を要して滴下した後、これにEtAlCl₂の50重量%ヘキサン希釈液14.72リットルを、撹拌しながら35℃の温度で120分間を要して滴下し、さらに還流下において120分間反応させた。次に、液中に塩素が検出されなくなるまで乾燥ヘキサンで洗浄し、全容量をヘキサンで80リットルと

した。

【0053】(3) 重合

かきまぜ機を備えた容量1リットルのオートクレーブにn-ヘキサン400mlを加え、80℃に昇温し、内部雰囲気を十分に水素ガスで置換した後、水素を2.9 kg/cm²・Gまで導入し、さらにエチレンを5.4 kg/cm²・Gまで導入した。次いで、これに0.010 mmolのTiを含む前記(2)で得られた固体触媒組成物(A)とトリイソブチルアルミニウム0.50 mmolとを加え、全圧を5.4 kg/cm²・Gに保つようにエチレンを供給しながら、1時間エチレンの重合を行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0054】実施例7

(1) 固体生成物(a)の調製

攪拌機付きのSUS製反応器(4枚のパッフル付きの縦型槽で、表1に示す内容のもの)を窒素ガスで十分に置換し、エタノール31Kg、ヨウ素0.2Kg及び金属マグネシウム2.2Kg、を投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素が発生しなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。攪拌翼は図3に示すようなファードラー翼4(翼径0.2m)を用い、攪拌回転数は450rpmとした。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥させることにより、固体生成物を得た。

(2) 固体触媒組成物(A)の調製

(1)で用いたのと同様の攪拌機付きのSUS製反応器を窒素ガスで十分に置換し、前記固体生成物(a)(粉碎していないもの)4Kg及び脱水したヘプタン20リットルを投入し、攪拌下において四塩化ケイ素0.6リットルを添加した。さらに、フタル酸ジエチル0.63リットルを加え、60℃に保った。次いで、四塩化チタン20リットルを投入して110℃で2時間維持した後、80℃のヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン25リットルを投入して110℃で2時間維持した後、ヘプタンで洗浄して固体触媒組成物(A)を得た。攪拌翼は図1に示すようなマックスブレンド翼(翼径0.2m、H/L=0.85、住友重機械社製)を用い、攪拌回転数は130rpmとした。

(3) 重合

アルゴンガスで十分に置換したSUS製オートクレーブ(内容積約1.0リットル)に、精製ヘプタン400ml、トリエチルアルミニウム1ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.25ミリモル及びチタン原子換算で0.005ミリモルの前記固体触媒組成物(A)を添加し、水素を0.5 kg/cm²まで加え、全圧8 kg/cm²で70℃においてプロピレンの重合を2時間行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0057】実施例8

(1) 固体生成物(a)の調製

攪拌翼回転数を50rpmに変えた以外は、実施例7と同様に行なった。

(2) 固体触媒組成物(A)の調製

得られた固体生成物(a)を用い、実施例7と同様に行なった。

(3) 重合

得られた、固体触媒組成物(A)を用い、実施例7と同様に行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0058】実施例9

(1) 固体生成物(a)の調製

反応翼を図4に示すようなパドル翼5に変更し、かつ攪拌翼回転数を200rpmに変えた以外は、実施例7と同様に行なった。

(2) 固体触媒組成物(A)の調製

得られた固体生成物(a)を用い、実施例7と同様に行なった。

(3) 重合

得られた、固体触媒組成物(A)を用い、実施例7と同様に行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0059】実施例10

(1) 固体生成物(a)の調製

攪拌機付きのガラス製反応器(4枚のパッフル付きの縦型槽で、表1に示す内容のもの)をアルゴンガスで十分に置換し、エタノール200g、ヨウ素1.3g及び金属マグネシウム14gを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素が発生しなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。攪拌条件は表1に示す。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥させることにより、固体生成物を得た。

(2) 固体触媒組成物(A)の調製

得られた固体生成物(a)を用い、実施例3と同様に行なった。

(3) 重合

得られた、固体触媒組成物(A)を用い、実施例3と同様に行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0060】実施例11

(1) 固体生成物(a)の調製

ヨウ素0.2Kgに代えて塩化マグネシウム0.082Kgを用いたこと以外は、実施例7と同様に行なった。

(2) 固体触媒組成物(A)の調製

得られた固体生成物(a)を用い、実施例7と同様に行なった。

(3) 重合

得られた、固体触媒組成物(A)を用い、実施例7と同様に行なった。以上の結果を表1, 3に示す。

【0061】実施例12

(1) 固体生成物(a)の調製

実施例7と同様に行なった。

(2) 固体触媒組成物(A)の調製

63mg(Ti+Zr)/g-触媒となる量のZr(O-n-Bu)₄及びTi(O-n-Bu)₄を溶解したヘキサン8リットルを、得られた固体生成物(a)1

600gを含むヘキサンスラリー24リットル中に撹拌しながら20℃の温度で15分間を要して滴下した後、これにEtAlCl₂の50重量%ヘキサン希釈液14.72リットルを、撹拌しながら35℃の温度で120分間を要して滴下し、さらに還流下において120分間反応させた。次に、液中に塩素が検出されなくなるまで乾燥ヘキサンで洗浄し、全容量をヘキサンで80リットルとした。

【0062】(3) 重合

かきまぜ機を備えた容量1リットルのオートクレーブにn-ヘキサン400mlを加え、80℃に昇温し、内部雰囲気を十分に水素ガスで置換した後、水素を2.9kg/cm²・Gまで導入し、さらにエチレンを5.4kg/cm²・Gまで導入した。次いで、これに0.010mmolのTiを含む前記(2)で得られた固体触媒組成物(A)とトリイソブチルアルミニウム0.50mmolとを加え、全圧を5.4kg/cm²・Gに保つようにエチレンを供給しながら、1時間エチレンの重合を行なった。以上の結果を表1、3に示す。

【0063】比較例1

(1) 固体生成物(a)の調製

撹拌条件を表1に示すように変えた以外は実施例1と同様に行なった。

(2) 固体触媒組成物(A)の調製

撹拌条件を表2に示すように変えた以外は実施例1と同様に行なった。

(3) 重合

実施例1と同様に行なった。以上の結果を表1、3に示す。

【0064】比較例2~4

(1) 固体生成物(a)の調製

実施例1と同様に行なった。

(2) 固体触媒組成物(A)の調製

撹拌条件を表2に示すように変えた以外は実施例1と同様に行なった。

(3) 重合

実施例1と同様に行なった。以上の結果を表1、3に示す。

【0065】

20 【表1】

	反応器容積 (L)	翼の形状	翼径d (m)	槽径D (m)	回転数n (rpm)	H/L	$n^3 d^2$	(a)の平均 粒径(μm)	(a)のS	(a)のP	(a)の形状
実施例-1	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	130	0.85	8.8×10^4	58	1.19	1.6	球形
-2	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	110	0.85	5.3×10^4	65	1.21	1.8	球形
-3	0.5	7ヶスリクノ翼	0.04	0.08	350	0.91	6.9×10^4	55	1.21	1.6	球形
-4	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	130	0.85	8.8×10^4	56	1.21	1.8	球形
-5	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	30	0.85	1.1×10^3	99	1.19	1.9	球形
-6	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	130	0.85	8.8×10^4	48	1.19	1.7	球形
-7	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	450	0.25	3.6×10^6	31	1.20	3.6	球形
-8	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	50	0.25	5.0×10^3	96	1.19	4.3	球形
-9	80	6ヶスリクノ翼	0.2	0.4	200	0.21	3.2×10^5	58	1.19	4.6	球形
-10	0.5	7ヶスリクノ翼	0.04	0.08	600	0.25	3.5×10^6	55	1.21	3.5	球形
-11	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	450	0.25	3.6×10^6	42	1.22	3.4	球形
-12	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	450	0.25	3.6×10^6	29	1.21	3.3	球形
比較例-1	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	40	0.25	2.6×10^3	380	2.20	9.2	不定形
-2	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	130	0.85	8.8×10^4	58	1.19	1.6	球形
-3	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	130	0.85	8.8×10^4	58	1.19	1.6	球形
-4	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	130	0.85	8.8×10^4	58	1.19	1.6	球形

【0066】

* * 【表2】

	反応器容積 (L)	翼の形状	翼径d (m)	槽径D (m)	回転数n (rpm)	$n^3 d^2$	H/L
比較例-1	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	40	2.6×10^6	0.25
-2	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	40	2.6×10^6	0.25
-3	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	130	8.8×10^4	0.25
-4	80	7ヶスリクノ翼	0.2	0.4	500	2.6×10^6	0.25

【0067】

【表3】

	(a) のTi相持量 (ngTi/g-cat)	触媒活性 (kg/gTi-2hr)	立体規則性 (%) (et)	粉末強度 (g/cc)	パウダー相持量 250μm以下 2850μm以上	形状	粉末のS	粉末のP
実施例-1	31	613	98.1	0.44	0.01	球形	1.21	1.6
-2	30	584	98.5	0.45	0.01	球形	1.22	1.7
-3	33	545	98.6	0.45	0.01	球形	1.17	1.6
-4	32	532	98.5	0.44	0.01	球形	1.17	1.7
-5	31	590	98.6	0.44	0	球形	1.20	1.8
-6	30	512	98.5	0.45	0.01	球形	1.19	1.6
-7	32	638	98.1	0.44	13.5	球形	1.24	3.7
-8	31	532	98.4	0.43	0.2	球形	1.17	3.5
-9	31	592	98.8	0.45	3.5	球形	1.21	3.6
-10	33	515	98.7	0.45	2.2	球形	1.27	3.2
-11	32	621	98.3	0.45	15.3	球形	1.22	3.7
-12	32	629	98.2	0.42	16.7	球形	1.23	3.1
比較例-1	触媒物発生による混合不良のため反応が暴走した。							
-2	触媒物発生による混合不良のため反応が暴走した。							
-3	32	527	98.6	0.42	3.6	球形	1.28	6.1
-4	31	530	98.5	0.41	45.2	不定形	1.35	15.2

【0068】

【発明の効果】本発明によると、ポリオレフィン用触媒に、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物とから得られる固体生成物(a)を用いることにより、その粉碎等の粒径調整処理を施さずとも、高触媒活性、高立体規則性が発現し、かつ良好なパウダーモルフォロジーを有するポリマーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】マックスブレンド翼を設けた攪拌槽を示す概略図である。

【図2】フルゾーン翼を設けた攪拌槽を示す概略図である。

【図3】ファードラー翼を設けた攪拌槽を示す概略図である。

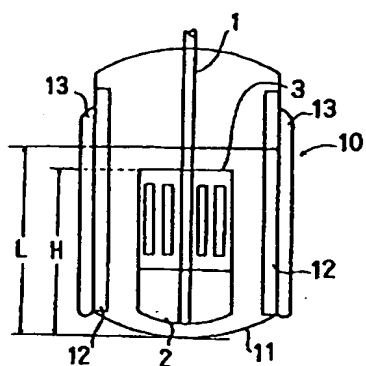
【図4】同図(a)はバドル翼を設けた攪拌槽を示す概略図、同図(b)はバドル翼の平面図である。

【図5】本発明製造方法を示すフローチャート図である。

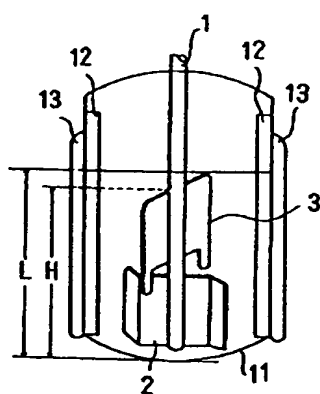
【符号の説明】

- 1 … 攪拌軸
- 2 … ボトムバドル翼部
- 3 … 上部翼部
- 4 … ファードラー翼
- 5 … バドル翼
- 10 … 攪拌槽

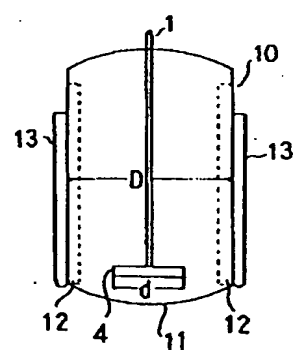
【図1】



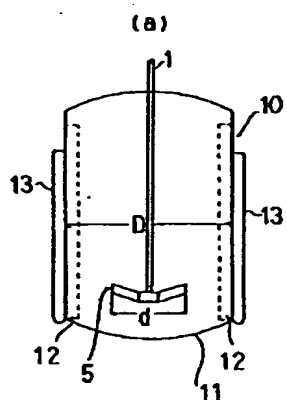
【図2】



【図3】



【図4】



(b)



【図5】

